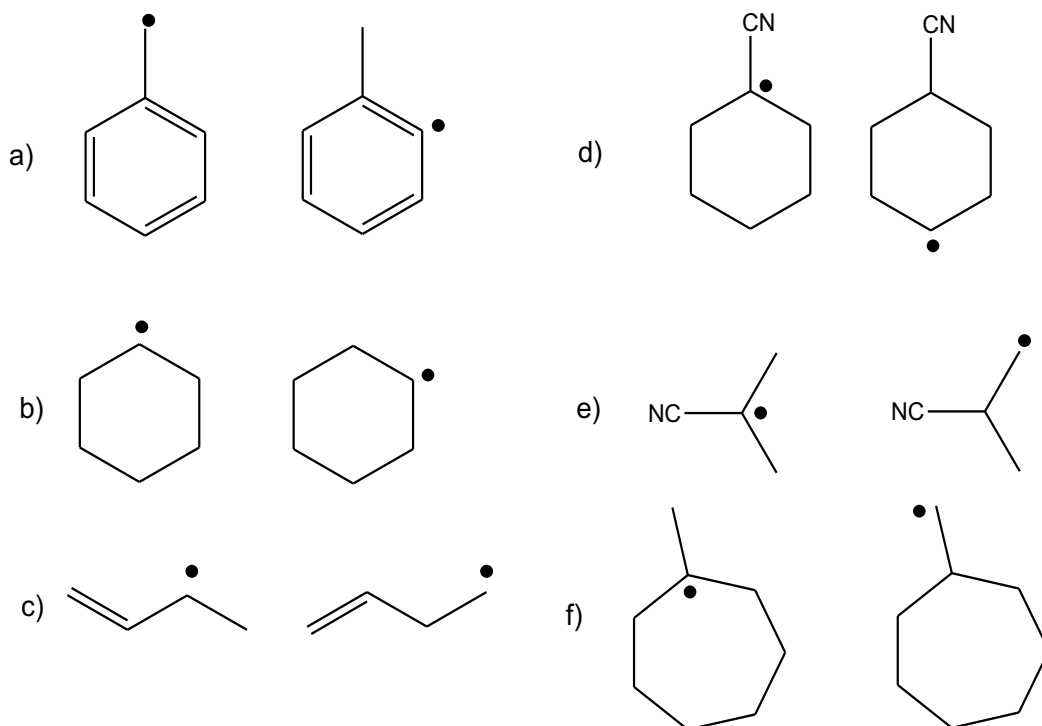


1. Übungsblatt: Radikale und radikalische Reaktionen

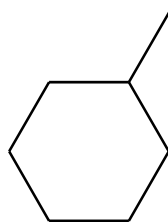
Achten Sie beim Zeichnen von Reaktionsmechanismen auf die korrekte Verwendung der verschiedenen Pfeile!

- 1)* a) Was sind Radikale? (Definitionen bitte nicht!!! bei „wikipedia“ nachschlagen – dort steht oft Müll, sondern im Römpp Chemie-Lexikon oder im IUPAC Goldbook (in der Bibliothek oder im Internet unter <http://www.roempp.com/index.shtml> (im Uni-Netz frei verfügbar) oder entsprechend <http://goldbook.iupac.org/> (frei verfügbar))
- b) Wie kann man Radikale erzeugen? Geben Sie Beispiele.
- c) Wie können Radikale prinzipiell reagieren? Zeigen Sie dies anhand von Reaktionsgleichungen.
- d) Zeichnen Sie die Zerfallsschemata der beiden Radikalstarter DBPO und AIBN.
- 2)* a) Welche Effekte sind für die Stabilität von Radikalen entscheidend? Formulieren Sie insbesondere für die Hyperkonjugation ein Molekülorbital-Diagramm!
- b) Vergleichen Sie die Stabilität der unten abgebildeten Radikale, begründen Sie Ihre Antwort und zeichnen Sie ggf. Resonanzformeln!



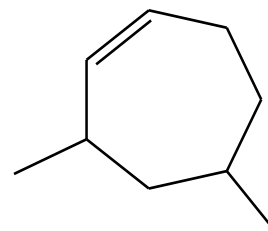
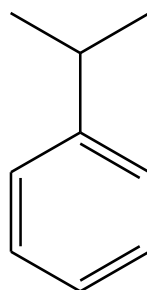
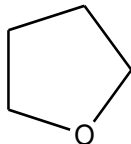
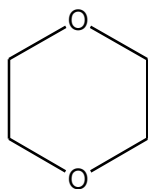
- 3)* a) Zeigen Sie den detaillierten Mechanismus der radikalischen Monochlorierung von Methylcyclohexan **1** mittels Sulfurylchlorid anhand eines der möglichen Produkte. Benutzen Sie AIBN als Radikalstarter.

Zeichnen Sie ein Energiediagramm für die Kettenreaktion. Welches ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion? Wie würde das Energiediagramm im Falle einer Chlorierung mit Cl_2 aussehen?

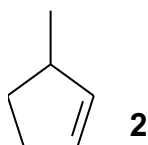
**1**

b) Welche möglichen Monochlorierungsprodukte können entstehen? Welche der Produkte sind chiral? Bestimmen Sie im letzten Fall die Konfiguration nach den CIP-Regeln! Mit Hilfe welcher Regeln kann man abschätzen wie das Produktgemisch ungefähr zusammengesetzt ist? Wie wäre die Zusammensetzung des Produktgemisches bei einer entsprechenden radikalischen Monobromierung?

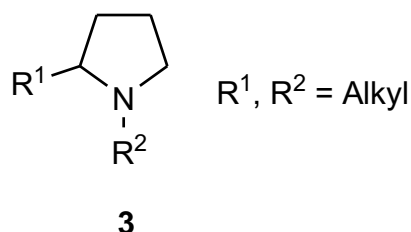
- 4)* Welche Hauptprodukte entstehen durch die Autoxidation folgender Verbindungen? Wie kann man Ether vor der Autoxidation schützen?



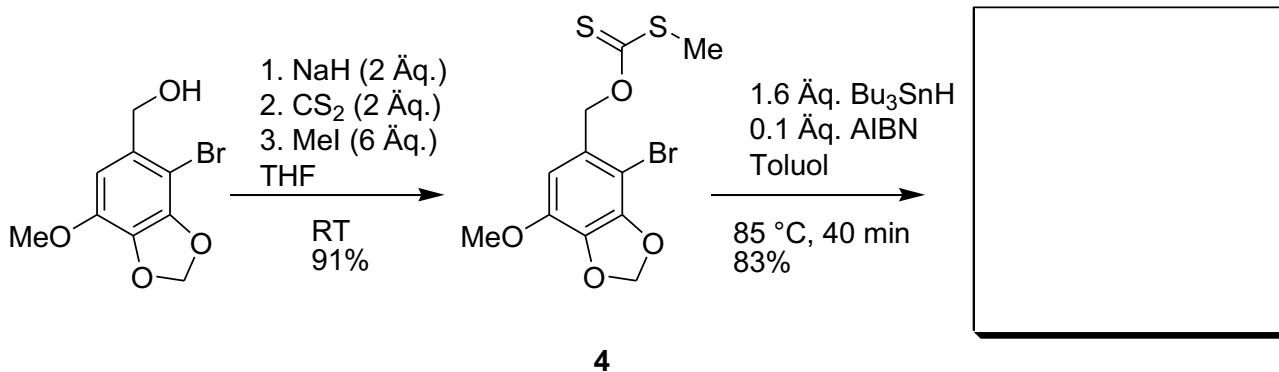
- 5)* 3-Methylcyclopent-1-en **2** soll einer Wohl-Ziegler-Bromierung unterworfen werden. Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus der Bromierung und geben Sie an, welche Isomere gebildet werden. Welchen Vorteil hat diese Bromierung gegenüber der Bromierung mit Br₂?



- 6) Mit der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion können Pyrrolidine synthetisiert werden. Recherchieren Sie diese Reaktion und formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion anhand des folgenden Produktes **3** mit einem geeigneten Edukt. Zitieren Sie ihre Recherche-Quelle.

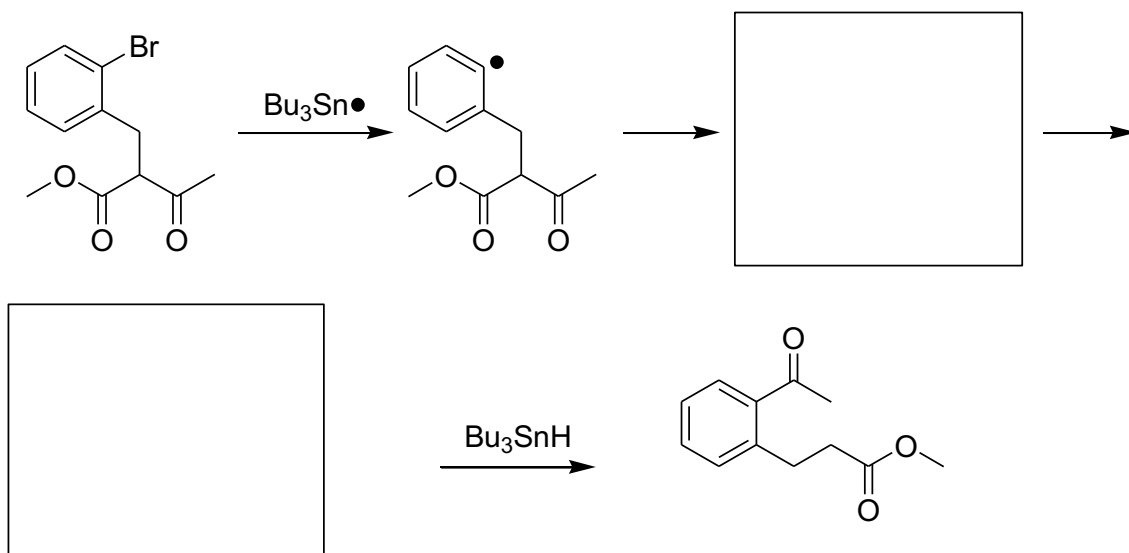


- 7)* Was versteht man unter dem Cumolhydroperoxid-Verfahren? Geben Sie alle dabei ablaufenden Reaktionen an. Zu welchem Reaktionstyp zählt dieses Verfahren?
- 8)* In der Barton-McCombie-Reaktion werden Xanthogenate defunktionalisiert. Das verwendete Reagenz ist Tributylstannan (und ein Radikalstarter). Formulieren Sie die einzelnen Reaktionsschritte für das folgende Molekül **4**.



Warum wird die Reaktion bei 85 °C durchgeführt?

- 9) Zeichnen Sie die Strukturformel des Gomberg-Kohlenwasserstoffes. Welche Besonderheit besitzt diese Verbindung im Hinblick auf die Entstehung von Radikalen?
- 10) Vervollständigen Sie das folgende Cyclisierungs-Defragmentierungs-Schema das über radikalische Zwischenstufen verläuft.



- 11)* Die Hydroxymercurierung-Demercurierungsreaktion ist eine Methode zur Synthese von Alkoholen aus Alkenen. Die Demercurierungsreaktion verläuft über radikalische Zwischenstufen. Formulieren Sie einen vollständigen Mechanismus für diese Reaktion.

